

論文 初期養生時に乾燥を受けるセメント系硬化体の水和反応と水分逸散特性

伊代田 岳史*1, 高羅 信彦*2, 魚本 健人*3

要旨:セメント系硬化体は水和反応により硬化し所定の強度・耐久性を得ることが可能となる。水和反応の過程において養生時の環境は非常に重要な役割を果たしていると考えられる。そこで本研究では初期養生時に乾燥を受ける場合のセメント系硬化体の水分蒸発速度と水和進行速度の関係を明らかにする事を目的に行った。その結果、乾燥を受ける場合においては水和反応が停止し、その乾燥度が大きいほど早期に水和停止することが分かった。また、内部水分量を測定することで水和停止時には残留自由水があることが分かった。

キーワード:水和反応, 養生環境条件, 内部水分量, 乾燥度, 終局結合水量

1. はじめに

コンクリート構造物が所定の強度・耐久性などの性能を十分に発揮するためには、水和進行過程において十分な養生が必要となってくる。適切な養生の環境として①適切な温度の確保、②湿潤状態の保持、③有害な作用からの保護、④過大荷重からの保護などが考えられる。コンクリート構造物の性能に対して支配的であるセメントの水和反応に着目した場合、外部環境である温度と湿度の影響を調査することは非常に大切なことである。従来から環境温度が水和反応速度、水和生成物へ与える影響に関する研究^{たとえば1)}は数多く行われているが、環境湿度が水和反応速度に与える影響に関する研究はあまりみられない。また、その内部水分量と水和反応を結びつけた研究は数少ない。そこで、本研究では周囲の養生環境(湿度)や乾燥開始材齢がどの程度水和反応へ影響するかを調べ、保持しうる内部含水量と水和の関係を調べた。

2. 水和進行と乾燥度の定義

2.1 結合水量の増加速度を表す式

水和の進行を表現している式は各種提案されているが、永松ら²⁾によると乾燥を受けない

場合の結合水量の経時変化は式(1)で表すことができる。

$$w_n = \frac{W_n \cdot t}{\frac{I}{aW_n} + t} \quad (1)$$

w_n : 結合水量(g/g),

W_n : 終局結合水量(g/g)

a : 水和の進行のしやすさを表す係数

本研究の対象は、乾燥を受けるセメント系硬化体である。水和進行途中に乾燥を受けると、水和の進行に対して負の要因になりうる。この負の要因とは、水和進行速度の低下と終局結合水量の減少であろう。本研究では乾燥を表現するため、式(1)における終局結合水量(W_n)を低下させ、水和の進行のしやすさを表す係数 a は同一養生環境下では一定と考えることとした。

2.2 乾燥度の定義

図-1 は乾燥を受ける試料の内部の水分量を模式的に表したものである。本研究では試料内部に含まれていた水分を3つに分類し、それぞれ各環境下で蒸発していく水量を蒸発水量(w_d)、50℃で蒸発可能な水量を自由水量(w_f)、1000℃

*1 東京大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 千葉工業大学大学院 土木工学専攻

*3 東京大学国際・産学共同研究センター教授 工博 (正会員)

で脱水する水量を結合水量(w_n)とした。通常、水和の進行に影響を与える水分量は自由水量であるが、乾燥の影響を受けた場合には、蒸発可能水量から蒸発水量を差し引いた自由水量が反応に影響を与えると考えた。そこで乾燥度 D は、蒸発可能水(w_e)に対する蒸発水量(W_d)の割合と定義した。

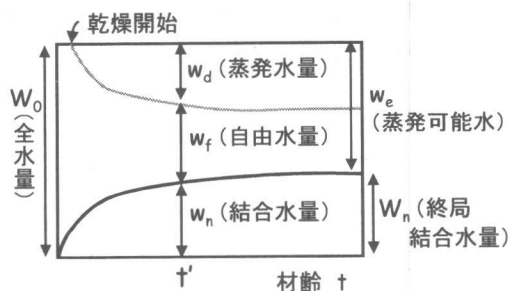


図-1 全水量の分類と定義

3. 実験の概要

3.1 実験要因

本研究では普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストを用い、養生期間に乾燥を受ける場合のセメント系硬化体の水和進行過程と細孔径分布、内部水分量の測定を行った。ここでいう養生期間とは供試体を脱型した後の期間を示す。打設直後から養生開始までの期間は温度 20°C 、湿度 $\text{RH}90 \pm 5\%$ で養生し、所定の材齢（乾燥開始材齢）時に脱型し、恒温恒湿槽で作成したそれぞれの環境下で養生を開始した。供試体は $20 \times 20 \times 80\text{mm}$ の直方体を用い、短期間で供試体内部まで均一に乾燥の影響を受けるようにした。実験は以下の2シリーズで行い、シリーズ1では養生時の外部環境湿度の違いが水和進行と内部水分量に与える影響を、またシリーズ2では配合上含まれている内部水分量の違いが水和進行と内部水分量に与える影響を考察した。ここでどちらのシリーズにおいても外部環境温度は 20°C 一定とした。

以下にシリーズごとの実験要因を示す。

シリーズ1: 水セメント比は35%と一定とし、養生時の外部環境を変化させるために、表-1に示すように養生環境湿度、乾燥開始材齢の2つを実験要因として取り上げた。

シリーズ2: 乾燥開始材齢は24時間後とし、表-2に示すように養生環境湿度を乾燥($\text{RH}50\%$)と水中の2要因で養生し、水セメント比を $\text{W/C}=25, 30, 35, 40, 50\%$ の5要因として実験を行った。

3.2 測定材齢及び測定項目

測定材齢は乾燥開始材齢時と養生を開始し

表-1 実験要因とその記号 (シリーズ1)

養生環境湿度	乾燥開始材齢	記号
RH50%	6hrs	50-6
	12hrs	50-12
	24hrs	50-24
RH85%	6hrs	85-6
	12hrs	85-12
	24hrs	85-24
湿気 (RH95 $\pm$ 5%)	6hrs	wet-6
	12hrs	wet-12
	24hrs	wet-24
水中	24hrs	W
封緘	24hrs	S

表-2 実験要因とその記号 (シリーズ2)

水セメント比	乾燥	水中
25%	25-A	25-W
30%	30-A	30-W
35%	35-A	35-W
40%	40-A	40-W
50%	50-A	50-W

てからの材齢で1,3,7,14,28,56,91日とした。それぞれ水和率の測定のために強熱減量法による結合水量の測定、水銀ポロシメータによる細孔径分布の測定、内部水分量の測定を行った。また、重量変化の測定を行い、供試体全体の蒸発量を測定した。

3.3 水和率の測定

測定材齢に達した時、供試体の一部を水和停止のためにアセトンに浸し、振動ミルで粉碎して粉末状にした。その試料を水和生成物の破壊が起こらないように 50°C の炉で24時間乾燥さ

せ、デンシケータ内で試料を冷ました後、試料を 1.0g 程度るつばに取り 1000℃の炉で結合水を脱水させた。試料が恒量になるまで強熱し、その質量を量り結合水量を求めた。

水和率は、求めた結合水量からセメント 1g 当たりの結合水量を換算し、セメント 1g が完全に水和するのに必要な水分量（理論値）で除すことで算出している。ここで理論結合水量は Powers の研究より 0.227 とした。

3.4 細孔径分布の測定

水和率の測定に用いた供試体を利用し、5mm 角程度に切断した試料を作成し、水和率と同様、アセトンに浸して水和を停止した。その後、50℃炉で乾燥させることにより内部水分を脱水させ、水銀圧入式ポロシメータで細孔径分布を測定した。なお、ポロシメータの細孔半径測定範囲は 3.2nm～320μm で、本研究ではこの範囲の空隙径を毛細管空隙と考えた。またこの空隙内に含まれる水を自由水と仮定した。

3.5 内部水分量の測定

各測定材齢時に供試体をハンマーで粉碎し、5mm 角程度のものを集めて 1.5g 程度を試料として重量を測定する。その後アセトンに浸すことで水和を停止させ、50℃で脱水させ、2 日間乾燥させ恒量となったところでその重量を測定し、その後水を張った容器の中で真空脱気することで空隙内に水を押し込む。この重量が空隙満水状態時の重量となり、その後メスフラスコを用いて体積を測定する。最後にこの試料を 1000℃炉に入れ脱水させ、恒量となったところで重量を測定する。これにより 1cm³ のセメントペースト内に存在する水分量を 3 つの水分（蒸発水、自由水、結合水）に分類できる。

4. 実験結果と考察

4.1 水和率と細孔径分布の測定結果

(1) シリーズ 1(養生環境による影響)

図-2 に養生環境湿度の違いによる水和進行を、また図-3 には乾燥開始材齢の違いによる水和進行を示す。図中の線は式(1)による計算

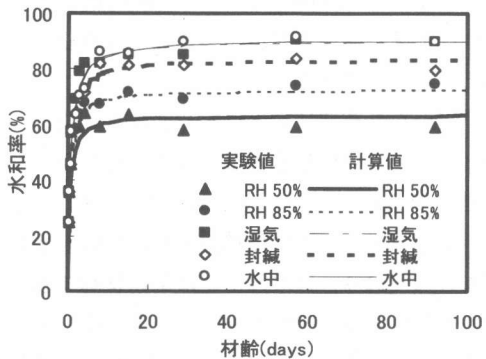


図-2 養生環境の違いによる水和進行比較

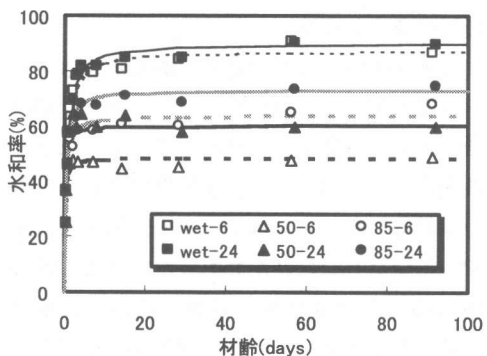


図-3 乾燥開始材齢の違いによる
水和進行比較

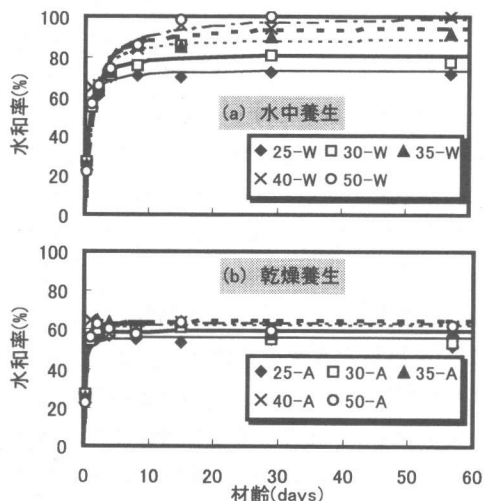


図-4 水セメント比による水和進行比較

結果である。この際、式(1)内の終局結合水量 W_n は実験結果から最小二乗法により算出しており、 a の値は養生環境湿度ごとに設定している。図から計算値は良好に水和過程を表現していることから終局結合水量 W_n を変化させることで乾燥条件下においても式(1)は妥当であるといえる。また、養生環境湿度が高いほど水和が進行しており、低湿度下では早期材齢で水和が停止していることがわかる。一方、乾燥開始材齢の違いによる影響は早期に乾燥を開始したもののほど養生開始初期に水和停止する。しかし、RH95 $\pm$ 5%蒸気養生(wet)では乾燥開始材齢の影響は認められない。

次に細孔径分布の測定結果であるが、水中養生や封緘養生、蒸気養生を行ったものは材齢の経過とともに総細孔量、Peak 径ともに減少する傾向が見られた。一方、乾燥環境で養生したものは材齢によらず、ほぼ一定の総細孔量、同一 Peak 径をもつことがわかった。また、乾燥開始材齢の影響は早期に乾燥を開始したもののほど総細孔量は多く、大きな径で Peak になる傾向が認められた。

(2) シリーズ 2(水セメント比による影響)

図-2 と同様に図-4 に水セメント比の違いによる水和進行を示す。(a)の水中養生では水セメント比が高いほど水和が進行していることがわかる。これは、配合上の内部水分量が多いため水和が進行しやすいことを示している。しかし、(b)の乾燥養生では水セメント比によらず水和が停止してしまうことがわかる。このことは配合上の内部水分量を多く持っている高水セメント比ほど蒸発速度が速いことが考えられる。水セメント比を変えた場合においても式(1)の終局結合水量を変化させることで水和過程を良好に近似できた。このときの細孔径分布を見てみると、どちらの養生条件でも水セメント比が大きいほど総細孔量が多くなっている。また、Peak 径は大きな差は見られない。しかし、乾燥環境下では水中養生よりも多い総細孔量を有しており、また Peak 径が大きくな

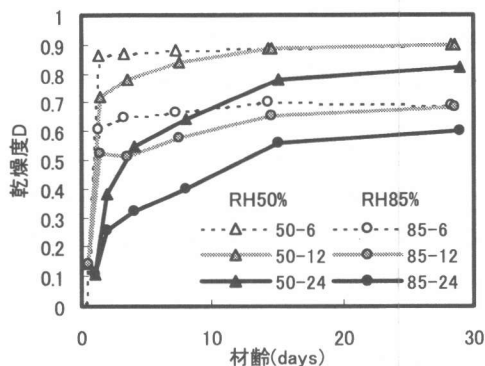


図-5 乾燥度の経時変化

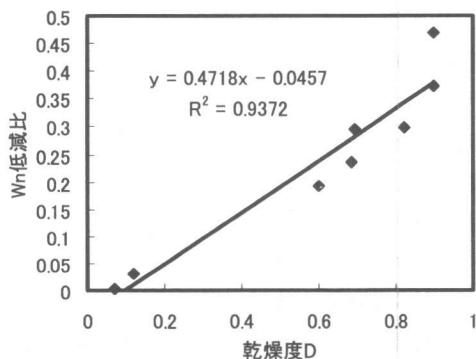


図-6 乾燥度と終局結合水量低減比

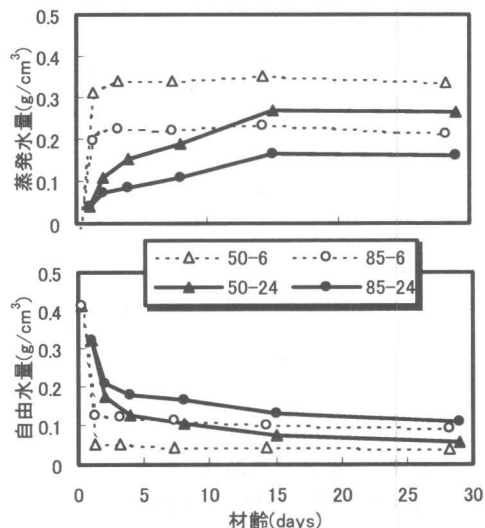


図-7 蒸発水量と自由水量の経時変化
(シリーズ 1)

る傾向が見られた。このことから水セメント比が高いほど組織が粗になっていることがわかる。

4.2 終局結合水量と乾燥度

乾燥が連続的におこる場合においても終局結合水量 W_n を用いることで水和の進行を推定することが可能であることがわかった。次に、乾燥によってどの程度終局結合水量が低下するかを考える必要がある。そこで、2.2 で定義した乾燥度を用いた。図-5 は乾燥度の経時変化の一例を示したものであるが、連続的な乾燥に伴い乾燥度 D も刻々と変化している。しかし28 日までの経時変化を見ると乾燥度 D は RH50%では 0.9 程度に RH85%では 0.7 程度に収束すると考えられる。そこで、材齢 28 日で求めたそれぞれのケースの乾燥度 D と終局結合水量 W_n の関係を図-6 に示す。ここで縦軸は水中養生の終局結合水量に対する各環境下での終局結合水量の低減比である。これより乾燥度と終局結合水量には相関性が認められ、乾燥度を介すことで終局結合水量が算出でき、乾燥環境下での水和過程を推定できることがわかる。

4.3 内部水分量の測定結果

(1) シリーズ 1(養生環境による影響)

図-7 は乾燥開始材齢の異なったケースにおける蒸発水量と自由水量の経時変化を示したものである。蒸発水量には乾燥環境、乾燥開始材齢ごとに限界量があるといえる。一方、自由水においても乾燥環境ごとに限界値があると考えられる。ここで先ほど図-2 で示したようにそれぞれの供試体は、水和が停止していることから自由水が残留していても水和に使用されない自由水が存在することがわかる。

(2) シリーズ 2(水セメント比による影響)

図-8 は同様に水セメント比の違いによる蒸発水量と自由水量の経時変化を示したものである。水セメント比が高いほど蒸発水量は多いが、自由水量は水セメント比によらずほぼ一定値をとっていることが分かる。また水セメント

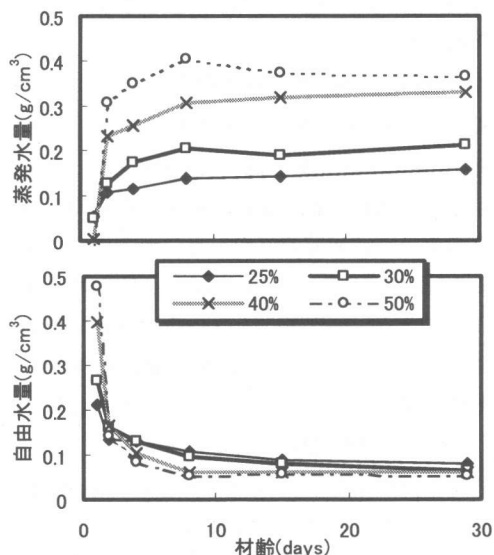


図-8 蒸発水量と自由水量の経時変化
(シリーズ 2)

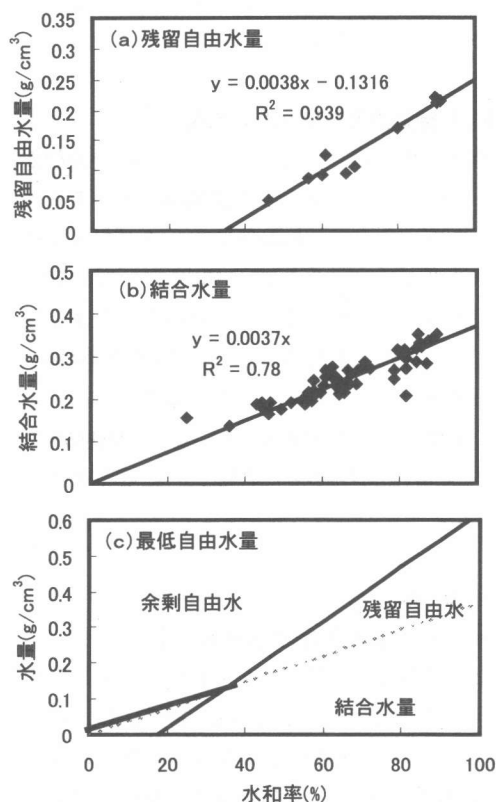


図-9 水率と各水量の関係

比の違いにもよらず残留自由水が存在することが明らかとなった。

4.4 内部水分量と水和率の関係

前節の自由水の測定結果から水和停止直後における残留自由水を調べその時の停止した水和率との関係を図-9(a)に示す。水和率と残留自由水量には相関関係があり、水和率が増加すると水和に寄与できない自由水量も増加することになる。ここで、セメント 1cm^3 に結合可能な結合水量を内部水分量の測定結果からとめ、強熱減量で測定した水和率との関係を調べたものが図-9(b)である。水和率と 1cm^3 の硬化体内の結合水量は理論水量 $0.37\text{g}/\text{cm}^3$ 程度で換算できる。これより水和が進行するためには必要な最低自由水量はその足し合わせの原理により図-9(c)のように表現できる。つまりある水和率で停止した硬化体が再水和をするためにはこの図の最低自由水量以上の吸水を必要とするのである。

5. 乾燥速度と水和速度の比較

図-7, 8 において見られるように乾燥開始から1日目までに非常に急速に乾燥していることが分かる。そこで、乾燥開始から1日目までの蒸発速度と結合速度を図-10 において比較した。どの場合においても蒸発速度が結合水量を上回っていた。また蒸発速度は乾燥開始材齢が早期なほど大きくなっている。結合速度にたいして蒸発速度は RH50% で 3~30 倍, RH85% で 1.2~3 倍程度の速度で蒸発していることがわかった。

6. まとめ

セメント硬化体が水和過程に乾燥を受けた場合における水和進行と内部水分量との関係について得られた本研究の結論を以下に示す。

- (1) セメント硬化体に乾燥を与えると水和反応が停止する。これを表現するために終局結合水量を低下させることとした。
- (2) 乾燥度と終局結合水量は相関関係があった。

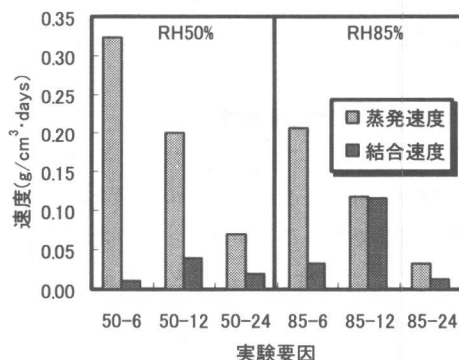


図-10 蒸発速度と結合速度の比較

つまり乾燥度を用いることで水和の過程を推測することが可能となった。

- (3) セメント硬化体水量を3つに分割すると、水和に寄与しない残留自由水が存在した。この自由水を利用することである水和率で停止した硬化体の再水和に必要な自由水量を推定できる。
- (4) 蒸発速度は結合速度に比べて速いことがわかった。今後、蒸発を表すための推定式を確立することで乾燥環境下の水和をシミュレートできると考えられる。また、自由水が残存しているにも関わらず水和が進行しないメカニズムの解明をする必要がある。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、多くのご助言を頂いた建設省の加藤佳孝氏をはじめとする魚本研究室の皆様深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 森本丈太郎, 魚本健人: 初期高温養生したポルトランドセメントの水和に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 17, No. 1, pp. 651-654, 1995
- 2) 永松静也, 竹田吉紹, 佐藤嘉昭: 乾燥を受けるセメント硬化体の水和の進行を表す式, 日本建築学会構造系論文報告集, No. 361, pp. 21-30, 1986